

Ein aus den Röntgendiffraktionsdaten abgeleitetes Kalottenmodell von **2a** (Abb. 2), in dem zwei Sauerstoffatome des Polyethers in einer dem Kronenetherhohlraum nach außen hin abgewandten

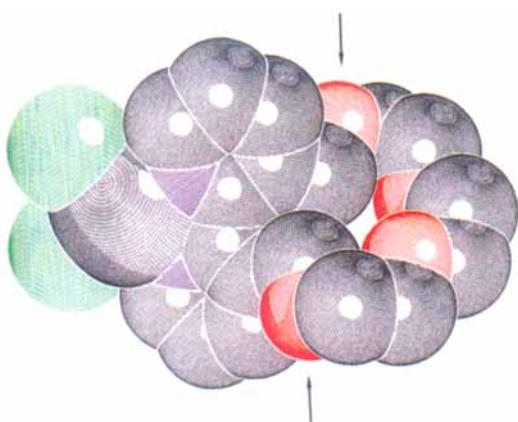


Abb. 2. Kalottenmodell der Struktur von **2a**. Um Strukturdetails wahrzunehmen, ist ein Vergleich mit Abbildung 1 notwendig. Die Sauerstoffatome O1 und O4 (Pfeile) liegen hier im Kristall dem Kronenetherhohlraum abgewandt. Zu erkennen ist auch die Verdrehung der beiden Pyridinringe ($\theta = 31.1^\circ$).

und für eine Komplexierung von Alkalimetall-Ionen sicherlich ungünstigen Anordnung liegen, gibt zwar sicherlich nicht die Struktur in Lösung wieder, es zeigt jedoch, daß die Flexibilität des Moleküls durch die Komplexbildung mit Platin verringert ist.

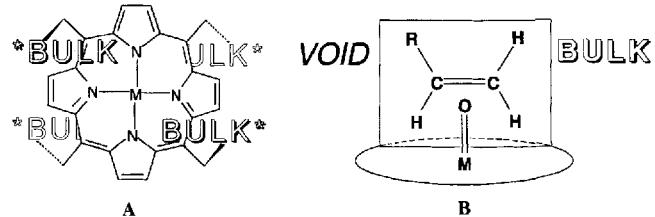
Eingegangen am 9. Juni,
ergänzte Fassung am 25. August 1993 [Z 6132]

- [1] A. Pasini, F. Zunino, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 615.
- [2] A. Grund, B. K. Keppler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] D. R. Alston, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *9*, 532.
- [4] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1051.
- [5] Kristallstrukturdaten von **2a**: $C_{18}H_{22}N_2O_4Cl_2Pt \cdot CH_3OH$, Kristallabmessungen [mm]: $0.08 \times 0.08 \times 0.95$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n(14)$, $a = 14.761(5)$, $b = 9.450(6)$, $c = 17.089(9)$ Å, $\beta = 111.56^\circ$, $V = 2217.0$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{her.}} = 1.88$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 1224$; 5568 Reflexe mit $3 < 2\theta < 55^\circ$, davon 3643 mit $I > 2.0 \sigma(I)$. Strukturlösung und Verfeinerung mit 3260 unabhängigen Reflexen mit $I > 2.5 \sigma(I)$ für 263 Parameter. $R = 0.041$, $R_w = 0.036$, $GOF = 1.76$. AED-II/SynTex-R3-Diffraktometer, Mo K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Wasserstoffatome aus der Differenz-Fourier-Karte in die Rechnung der Strukturfaktoren einbezogen nach Fixierung der thermischen Parameter, Restelektronendichte max. 0.78, min. -0.83 e Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57880 angefordert werden.
- [6] Das Methanol läßt sich durch Trocknen der Substanz im Hochvakuum vollständig entfernen, wie die Elementaranalyse zeigt. Im Kristall beträgt der Abstand O(MeOH)-Cl2 326 pm, zur Vereinfachung wurde das Alkoholmolekül in den Abbildungen weggelassen.
- [7] R. S. Osborn, D. Rogers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1002.
- [8] J. Rebek, Jr., J. E. Trend, R. V. Wattley, S. Chakravorti, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4333.

Chiroporphyrine: ein Zugang zu asymmetrischen Porphyrinkatalysatoren mit stereogenen Zentren auf der Ringebene **

Marc Veyrat, Olivier Maury, Frédéric Faverjon, Diana E. Over, René Ramasseul, Jean-Claude Marchon*, Ilona Turowska-Tyrk und W. Robert Scheidt*

Die Nützlichkeit zusätzlicher chiraler Gruppen an *meso*-Tetraarylporphyrinatoliganden zur Kontrolle der Enantioselektivität metallkatalysierter Epoxidierungen von Olefinen^[1] veranlaßte uns, nach neuen Porphyrintypen zu suchen, mit denen die Enantioselektivität durch die Nähe der Substituenten an den stereogenen Zentren zur reaktiven Oxometall-Einheit erreicht wird^[2]. Wir gingen davon aus, daß ein D_2 -symmetrischer „Chiroporphyrin“-Komplex der allgemeinen Struktur **A** den im Übergangszustand **B** dargestellten Weg der Sauerstoffübertragung erleichtern könnte^[3]. Bei dieser Anordnung sollte infolge



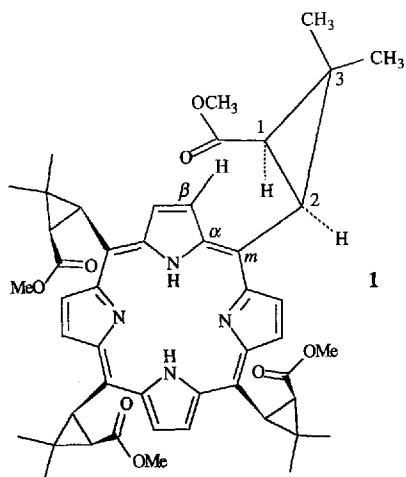
Schema 1. Allgemeine Struktur **A** eines Chiroporphyrin-Katalysators und schematische Darstellung des Übergangszustands **B** der Epoxidierung. BULK = sterisch anspruchsvoller Substituent, VOID = frei zugänglicher Molekülteil.

der sterischen Abstoßung auf der Ebene des Porphyrins zwischen einer raumfüllenden *meso*-Gruppe und einem Substituenten ($R = C_6H_5$) am Olefin die Epoxidierung an der *Re*-Seite bevorzugt sein. Wir berichten hier über zwei Chiroporphyrine dieses neuen Typs, die in einer Einstufenreaktion aus Pyrrol und leicht zugänglichen chiralen Aldehyden erhalten wurden: **1** aus (1*R*)-(−)-*cis*-Caronaldehydsäuremethylester und **2** aus (1*R*)-(−)-Myrtenal. Unter den vier Atropisomeren, die aufgrund der gehinderten Rotation^[4] der raumfüllenden chiralen Substituenten um die Bindungen zu den *meso*-C-Atomen von **1** und **2** zu erwarten sind, scheint das D_2 -symmetrische $\alpha\beta\alpha\beta$ -Isomer am stabilsten und am häufigsten zu sein. **2** ist (als Nickel(II)-Kom-

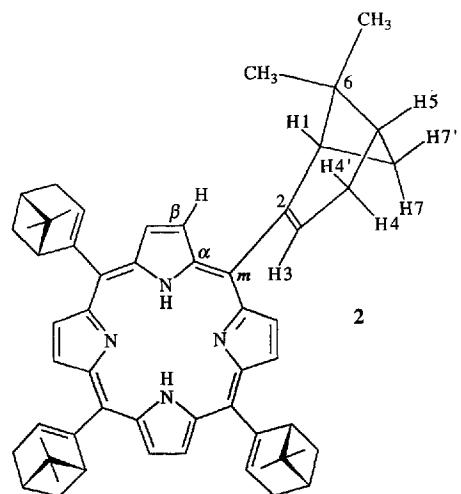
[*] Dr. J.-C. Marchon, Dipl.-Chem. M. Veyrat, Dipl.-Chem. O. Maury, F. Faverjon, Dr. D. E. Over, Dr. R. Ramasseul
CEA/Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
CNRS/Laboratoire de Chimie de Coordination (URA n°1194)
SESAM, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
F-38041 Grenoble (Frankreich)
Telefax: Int. + 76/88-5497

Prof. W. R. Scheidt, Dr. I. Turowska-Tyrk
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Telefax: Int. + 219/631-6652

[**] Die Arbeiten am Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble wurden vom Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) und vom Centre National de la Recherche Scientifique, an der University of Notre Dame von den National Institutes of Health (GM-38401 und RR-06709) gefördert. Wir danken P. Dubourdeaux, N. Gon und B. Soussi für experimentelle Unterstützung, J. Ulrich und Dr. D. Marion (IBS, Grenoble) für die Aufnahme von Massenspektren und einem 600 MHz-NMR-Spektrum, Prof. J. P. Collman (Stanford) für die Benutzung von Einrichtungen zur chiralen gaschromatographischen Enantiomerenentrennung, C. Keller-Yuen für die Hilfe bei der Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse sowie Dr. H. Callot und Dr. M. Bardet für nützliche Diskussionen. I.T.-T. wurde vom Chemie-Fachbereich der Universität von Warschau (Polen) beurlaubt.



plex 3) das erste chirale Porphyrin, für das eine Kristallstrukturbestimmung zweifelsfrei die Verteilung und Symmetrie seiner Atropisomere und ihre absolute Konfiguration nachweist. Überdies sind die Chloromangan(III)-Derivate von 1 und 2 wirksame Katalysatoren für die Epoxidierung nichtfunktionalisierter Olefine mit Iodosylbenzol: ersteres ergibt für die Umsetzung von Dihydronaphthalin zu den Epoxiden optische Ausbeuten bis zu 70 % ee.



Die freie Chirophorphyrinbase 1 wurde in 4 % Ausbeute aus Pyrrol und dem sterisch anspruchsvollen (*1R*)-(*-*)-*cis*-Caronaldehydsäuremethylester^[5b] unter Lindsey-Bedingungen^[6] hergestellt. Dünnssichtchromatographisch konnten ein Haupt- und zwei Nebenisomere detektiert werden. Die 200 MHz- und 400 MHz-¹H-NMR-Spektren zeigen die Pyrrolprotonen des Hauptprodukts (ca. 50 % des gesamten Gehalts an Porphyrin) als zwei scharfe Singulette bei $\delta = 9.07$ und 9.18, womit dieses eindeutig als $\alpha\beta\alpha\beta$ -Atropisomer identifiziert ist^[4c]. Die hohe relative Häufigkeit dieses D_2 -symmetrischen Isomers ist wahrscheinlich auf die starke Wechselwirkung des Porphyrinrings mit seinen sterisch sehr anspruchsvollen *meso*-Substituenten zurückzuführen^[7]. Die mäßige Hochfeldverschiebung des N-H-Signals ($\delta = -1.66$) deutet auf einen verminderten Ringstrom und auf eine nichtplanare Konformation des Porphyrins^[8]. Bemerkenswert ist, daß die Kopplungskonstante der vicinalen Cyclopropylprotonen in 1 ($J' = 8.9$ Hz) ähnlich der des Ausgangsaldehyds ($J' = 8.6$ Hz) ist, was auf eine *cis*-Konfigura-

tion und das Ausbleiben einer Epimerisierung während der särekatalysierten Porphyrinbildung schließen läßt.

(*1R*)-(*-*)-Myrtenal ($\geq 98\% ee$)^[9] reagierte mit Pyrrol zu *meso*-Tetrakis[*(1R*)-apopinen-2-yl]porphyrin 2, das nach chromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid in 11 % Ausbeute isoliert wurde. Im Gegensatz zu 1 erscheint das ¹H-NMR-Signal der Pyrrolprotonen von 2 in [D₈]Toluol bei 20 °C als breites Singulett, das bei 60 °C zu einem scharfen Peak und bei -20 °C zu einem asymmetrischen Signalpaar wird. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß bei Raumtemperatur Atropisomere vorliegen, die sich langsam ineinander umwandeln^[4]. Die chemische Verschiebung des N-H-Resonanzsignals weist auf eine nichtplanare Konformation des Porphyrins hin^[8].

Die Umsetzung von 2 mit Nickelacetat-Tetrahydrat in Chloroform-Ethanol führte in 80 % Ausbeute zum Nickelkomplex 3 (= [(2 - H)Ni]). Das 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum dieses Komplexes zeigte bei Raumtemperatur partiell aufgelöste Signale. Erwärmen von 3 auf 60 °C in [D₈]Toluol bewirkte einen schnellen Austausch der Protonen und ergab ein gut aufgelöstes Spektrum, das auf der Basis von Entkopplungs- und 2D-Korrelationsexperimenten vollständig zugeordnet werden konnte. Die für die *meso*-Gruppen gefundene Stereochemie stimmt mit der des Ausgangsaldehyds Myrtenal vollständig überein^[10]. Durch langsames Eindampfen einer Lösung von 3 in einem Chloroform/Aceton/Acetonitril-Gemisch bis zur Trockne wurde kristallines Material erhalten, aus dem für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle abgetrennt wurden.

Neben der nichtplanaren Konformation des Porphyrinrings und der absoluten Konfiguration *R* zeigt die aus den Beugungsdaten^[11] ermittelte Struktur des Nickelkomplexes 3 ein ungewöhnliches Merkmal. Im Kristallgitter liegen zwei Atropisomere ($\alpha\beta\alpha\beta$ und $\alpha\alpha\beta\beta$) vor, die als unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit enthalten sind (Abb. 1). Der Porphy-

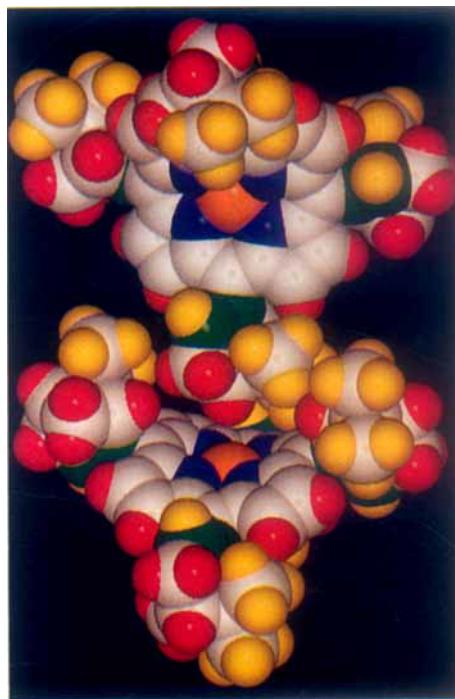


Abb. 1. Strukturen der beiden Atropisomere von 3 in der asymmetrischen Einheit. Die gefaltete Konformation der Porphyrinringe ist im unteren Teil der Abbildung, in dem eine Seitenansicht des $\alpha\beta\alpha\beta$ -Atropisomers gezeigt ist, deutlich zu erkennen. Beim $\alpha\alpha\beta\beta$ -Atropisomer im oberen Teil blickt man auf den Porphyrinring. Farbcod: Kohlenstoff weiß, in den Doppelbindungen der *meso*-Substituenten grün; Wasserstoff rot, in den Vinyl- und geminalen Dimethylgruppen der *meso*-Substituenten gelb; Stickstoff blau; Nickel orange.

rin-Makrocyclus ist in beiden Molekülen beträchtlich gefaltet^[12]. Diese Deformation resultiert aus den starken nicht-bindenden Wechselwirkungen zwischen den sterisch sehr anspruchsvollen geminalen-Dimethylgruppen der Substituenten in *meso*-Position und den Pyrrol-H-Atomen^[13]. Wahrscheinlich trägt auch die geringe Größe des Nickelatoms, das zur Bildung kurzer Ni-N-Bindungen unter gleichzeitiger Auffaltung des Porphyrins neigt, zu diesem Effekt bei^[14]. Durch die sattelförmige Verzerrung sind die gegenüberliegenden *meso*-Substituenten einander zugewandt, was den beiden Atropisomeren eine sehr ähnliche Form verleiht.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Faltung der zentralen Einheit im Kristall auch in Lösung erhalten bleibt. Dazu wurde die Konformation von **3** in Lösung mit dynamischer ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 2). Das 300 MHz-¹H-NMR-

Gemisch von sich ineinander umwandelnden Atropisomeren dagegen nicht überraschend. Eine Senkung der Reaktionstemperatur für die Epoxidierung von Dihydronaphthalin mit MnCl-**2** auf -10 °C führt jedoch eindeutig zu einer verbesserten asymmetrischen Induktion. Dieses vielversprechende Ergebnis scheint eine höhere relative Häufigkeit des $\alpha\beta\alpha\beta$ -Atropisomers des aktiven Mn-Komplexes von **2** bei niedrigen Temperaturen widerzuspiegeln, was auch die temperaturabhängigen NMR-Spektren von **3** vermuten lassen (siehe oben).

Tabelle 1. Asymmetrische Epoxidierung aromatischer Olefine mit MnCl- $\alpha\beta\alpha\beta$ -**1** und MnCl-**2** [a].

| Substrat | Katalysator | T [°C] | Epoxid-Ausb. [%] | ee [%] [b] | Konfiguration [c] | Nebenprodukt-Ausb. [%] |
|----------|---|--------|------------------|------------|-------------------|------------------------|
| | MnCl- $\alpha\beta\alpha\beta$ - 1 | 25 | 77 | 15 | R(+) | 10 [d] |
| | MnCl- 2 | 25 | 62 | 8 | R(+) | 35 [d] |
| | MnCl- $\alpha\beta\alpha\beta$ - 1 | 25 | 70 | 21 | (-) [e] | 11 [f] |
| | MnCl- 2 | 25 | 65 | 6 | (-) | - |
| | MnCl- $\alpha\beta\alpha\beta$ - 1 | 25 | 73 | 29 | 1S,2R(+) | 16 [g] |
| | MnCl- 2 | 25 | 71 | 11 | 1R,2S(-) | 11 [g], 9 [h] |
| | MnCl- 2 | -10 | 67 [i] | 15 | 1R,2S(-) | 7 [g], 19 [h] |
| | MnCl- $\alpha\beta\alpha\beta$ - 1 | 25 | 83 | 67 | 1S,2R(-) | 5 [j] |
| | MnCl- $\alpha\beta\alpha\beta$ - 1 | 25 | 75 [k] | 70 | 1S,2R(-) | 4 [j] |
| | MnCl- 2 | 25 | 90 | 2 | 1S,2R(-) | 0 |

[a] Die Umsetzungen wurden in der Regel mit 1.0 µmol Katalysator, 100 µmol Iodosylbenzol, 250 µmol Pyridin, 20 µL Nonan und 1.00 mmol Olefin in 2 mL CH₂Cl₂ innerhalb 1 h durchgeführt. Die Ausbeuten beziehen sich auf Iodosylbenzol und wurden gaschromatographisch ermittelt. [b] Gaschromatographisch mit chiraler Cyclodex-B-Kapillarsäule bestimmt. [c] Zuordnung durch Vergleich mit den in Lit. [1 g] beschriebenen Ergebnissen. [d] *p*-Chlorphenylacetaldehyd. [e] Absolute Konfiguration nicht bestimmt. [f] 2-Naphthylacetaldehyd. [g] *trans*- β -Methylstyrolepoxid. [h] Benzylmethylketon. [i] Reaktionszeit: 2 h. [j] β -Tetralon. [k] Reaktionszeit: 10 min.

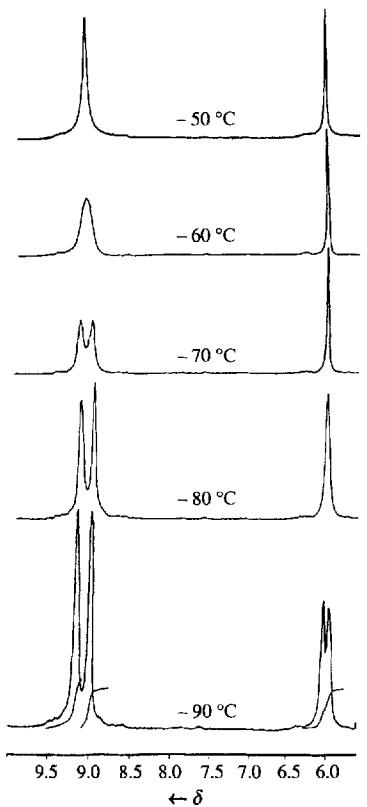


Abb. 2. Temperaturabhängige 300 MHz-¹H-NMR-Spektren von **3** in CD₂Cl₂. Entwicklung der β -Pyrrol-H- und der H₃-Signale im Bereich von -90 bis -50 °C.

Spektrum des Nickelkomplexes **3** zeigt bei -90 °C für die Pyrrolprotonen ein symmetrisches Paar breiter Signale bei δ = 9.01 und 9.19 (δ = 8.98 und 9.17 bei 200 MHz), das wir einem einzelnen gefalteten $\alpha\beta\alpha\beta$ -Atropisomer zuordnen, das langsam invertiert^[15]. Dies führt zu zwei Konformeren, was erklärt, warum das H₃-Signal bei δ = 6.17 bei dieser Temperatur aufgespalten ist. Beim Erwärmen auf -80 °C werden die Signale der Pyrrolprotonen zu einem asymmetrischen Paar, und bei -60 °C tritt Koaleszenz ein, was darauf schließen lässt, daß langsam die $\alpha\beta\beta$ -Konformation eingenommen wird und gleichzeitig die gegenseitige Umwandlung der Atropisomere ineinander beginnt.

Die in Tabelle 1 dargestellten vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß MnCl- $\alpha\beta\alpha\beta$ -**1** und MnCl-**2** wirksame Katalysatoren für die Epoxidierung einiger nichtfunktionalisierter aromatischer Olefine mit Iodosylbenzol sind. Besonders bemerkenswert ist der bei der Epoxidierung von Dihydronaphthalin mit MnCl- $\alpha\beta\alpha\beta$ -**1** erzielte hohe ee-Werte von 70%; die mit MnCl-**2** bei Raumtemperatur erhaltene mäßige asymmetrische Induktion ist für ein

Das Chiroporphyrin-Konzept vereint mehrere nützliche Eigenschaften, die bei den bekannten asymmetrischen Epoxidierungskatalysatoren nur selten gemeinsam anzutreffen sind. Die Synthese von **1** ähnelt in ihrer Einfachheit den asymmetrischen salen-Komplexen^[16], führt aber zu einem chemisch beständigeren Porphyrinkatalysator. Ferner kann die Enantioselektivität durch die Auswahl geeigneter Ester der *cis*-Caronaldehydsäure reguliert werden. Die offenen Strukturen von **1** und **2** ermöglichen grundsätzlich höhere Umsätze als die meisten sterisch abgeschirmten Tetraphenylporphyrine mit chiralem „Lattenzaun“ (picket fence), „Henkel“ (basket handle), „Gewölbe“ (vault) oder chiralem „Mauer“ (wall)^[1a – h, 17]. Verglichen mit diesen ist die hohe relative Häufigkeit des $\alpha\beta\alpha\beta$ -Atropisomers bei der Selbstorganisation des Porphyrinkatalysators ein weiterer Vorteil. Weitere Untersuchungen über die Bedeutung des Chiroporphyrin-Konzepts, das für den Entwurf asymmetrischer Porphyrinkatalysatoren mit verbesserten Eigenschaften von großem Interesse ist, werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

Die Porphyrine **1** und **2** und der Nickelkomplex **3** wurden nach Standardmethoden hergestellt. Charakterisiert wurden die neuen Verbindungen massenspektrometrisch (VG ZAB-VEQ) sowie UV/VIS-(Perkin Elmer Lambda 9) und NMR-spektroskopisch (Bruker AC 200, AM 300 und AM 400).

1. MS (EI, Fe-Komplexe *in situ* gebildet): *m/z*: gef. 868.810 (*M* - 2H + Fe), ber. für C₄₈H₃₂N₈O₈Fe: 868.808. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] = 428, 565, 605, 663. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = -1.66 (s, 2H, NH), 0.79 (s, 12H, CH₃), 1.87 (s, 12H, CH₃), 2.69 (d, 4H, J' = 8.9 Hz, H₁), 3.07 (s, 12H, CO₂CH₃), 4.75 (d, 4H, J' = 8.9 Hz, H₂), 9.07 (s, 4H, Pyrrol-H), 9.18 (s, 4H, Pyrrol-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = 18.2 (CH₃), 27.7 (C₃), 29.3 (CH₃), 33.2 (CH), 38.3 (CH), 51.0 (CH₃), 110.1 (Cm), 127.2 (Cβ), 131.1 (Cβ), 143.7 (Cα), 148.6 (Cα), 170.9 (C = O).

2: FAB⁺-MS: *m/z* 791.7 (*M*⁺). Korrekte C,H,N-Analyse. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (lg ε) = 427 (5.52), 528 (4.03), 568 (4.12), 664 (3.82). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = -2.70 (s, 2H, NH), 1.54 (s, 12H, CH₃), 1.68 (s, 12H, CH₃), 2.33 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.58 (m, 4H, H5), 3.06 (m, 12H, H4, H^{4'}, H7'), 3.45 (m, 4H, H1), 6.39 (m, 4H, H3), 9.36 (m, 8H, Pyrrol-H); ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, TMS, 20 °C): δ = -2.07 (s, 2H, NH), 1.39 (s, 12H, CH₃), 1.63 (s, 12H, CH₃), 2.29 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.37 (m, 4H, H5), 2.95 (m, 12H, H4, H^{4'}, H7'), 3.44 (t, 4H, H1), 6.35 (m, 4H, H3), 9.53 (m, 8H, Pyrrol-H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = 22.4 (CH₃), 26.9 (CH₃), 26.9 (CH₃), 33.1 (C4), 33.8 (C7), 39.1 (C6), 40.6 (C5), 54.3 (C1), 122.4 (Cm), 130.1 (C3), 130.8 (Cβ), 146.0 (Cz), 149.0 (C2).

3: FAB⁺-MS: *m/z* 848.4 (*M*⁺). Korrekte C,H,N,Ni-Analyse. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{max} [nm] (lg ε) = 425 (5.34), 541 (4.06), 580 (3.67). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = 1.41 (s, 12H, CH₃), 1.42 (s, 12H, CH₃), 2.14 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.45 (m, 4H, H5), 2.86 (m, 12H, H4, H^{4'}, H7'), 3.03 (m, 4H, H1), 6.17 (m, 4H, H3), 9.17 (m, 8H, Pyrrol-H); ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, TMS, 20 °C): δ = 1.31 (s, 12H, CH₃), 1.46 (s, 12H, CH₃), 2.15 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.29 (m, 4H, H5), 2.72 (t, 8H, H4, H^{4'}), 2.77 (m, 4H, H7'), 3.08 (t, 4H, H1), 6.18 (m, 4H, H3), 9.35 (m, 8H, Pyrrol-H); ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Toluol, TMS, 60 °C): δ = 1.31 (s, 12H, CH₃), 1.46 (s, 12H, CH₃), 2.15 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, H7), 2.29 (m, 4H, H5), 2.74 (t, 8H, H4, H^{4'}), 2.76 (m, 4H, H7'), 3.08 (Triplett von Doublets, 4H, H1), 6.18 (Septett, 4H, H3), 9.35 (s, 8H, Pyrrol-H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS, 20 °C): δ = 22.0 (CH₃), 26.6 (CH₃), 32.8 (C4), 33.4 (C7), 38.8 (C6), 40.7 (C5), 52.9 (C1), 119.4 (Cm), 128.9 (C3), 131.3 (Cβ), 141.1 (Cα), 147.3 (C2).

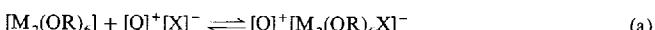
Eingegangen am 5. Mai,
veränderte Fassung am 10. August 1993 [Z 6059]

- [1] Wichtige Arbeiten über asymmetrische Porphyrinkatalysatoren: a) D. Mansuy, P. Battioni, J. P. Renaud, P. Guérin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 155–156; b) S. O’Malley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9116–9117; c) J. T. Groves, P. Viski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3628–3634; d) R. L. Halterman, S. T. Jan, *ibid.* **1991**, *56*, 5253–5254; e) K. Konishi, K. I. Oda, K. Nishida, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1313–1317; f) P. Maillard, J. L. Guerquin-Kern, M. Momenteau, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4901–4904; g) J. P. Collman, V. J. Lee, X. Zhang, J. A. Ibers, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3834–3835; h) Y. Naruta, N. Ishihara, F. Tani, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 158–166; i) G. Proess, L. Hevesi, *J. Mol. Catal.* **1993**, *80*, 395–401; für weitere Eigenschaften chiraler Porphyrine siehe auch: j) H. Ogoshi, Y. Aoyama, Y. Okamoto, K. Saita, K. Sakurai, H. Toi, T. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6365–6368; k) H. P. Pfeiffer, E. Breitmaier, H. Sander, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 725–726; l) B. Boitrel, A. Lecas, E. Rose, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 349–350; m) Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama, *ibid.* **1990**, 1378–1380; n) S. Licoccia, M. Paci, P. Tagliatesta, R. Paolesse, S. Antonaroli, T. Boschi, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 1084–1091; o) S. O’Malley, T. Kodadek, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2445–2448; p) K. Ohkubo, T. Sagawa, H. Ishida, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2682–2688; q) N. Nishino, H. Miura, R. Hasegawa, T. Yanai, T. Fujimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 692–694; r) P. Maillard, C. Huel, M. Momenteau, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 8081–8084; s) P. Le Maux, H. Bahri, G. Simonneaux, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1401–1408; t) K. Konishi, Y. Takahata, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1169–1170.
- [2] A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345.
- [3] a) J. T. Groves, T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5786–5791; b) M. Tavarés, R. Ramasseul, J. C. Marchon, B. Bachet, C. Brassy, J. P. Mornon, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1321–1329.
- [4] a) R. J. Abraham, J. Plant, G. R. Bedford, *Org. Magn. Reson.* **1982**, *19*, 204–210; b) M. J. Crossley, L. D. Field, A. J. Forster, M. M. Harding, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 341–348; c) Aus Symmetriegründen [*1s*] sind für die Protonensignale der Atropisomere eines an den *meso*-Positionen chiral tetrasubstituierten Porphyrins folgende Multiplizitäten zu erwarten: Pyrrol-Protonen: $\alpha\alpha\beta\beta$, s (2H), s' (2H), dd (4H); $\alpha\alpha\beta\beta$, s (2H), s' (2H), dd (2H), $\alpha\beta\alpha\beta$, s (4H), s' (4H); $\alpha\alpha\alpha\alpha$, dd (8H) – Protonen der *meso*-Substituenten: $\alpha\alpha\beta\beta$, s (2H), s' (2H); $\alpha\alpha\beta\beta$, s₁ (1H), s₂ (1H), s₃ (1H), s₄ (1H); $\alpha\beta\alpha\beta$, s (4H); $\alpha\alpha\alpha\alpha$, s (4H).
- [5] a) D. Bakshi, V. K. Mahidroo, R. Soman, S. Dev, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 767–774. b) Diese Verbindung wurde aus nahezu enantiomerenreinem (*1R*)-*cis*-Hemicaronaldehyd (= (*1R*)-*cis*-Caronaldehydsäurehalbacetal, ≥ 99.5% ee) (J. Buendia, persönliche Mitteilung) – einer Spende von Roussel Uclaf – hergestellt.
- [6] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Margueretaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827–836; b) R. W. Wagner, D. S. Lawrence, J. S. Lindsey, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3069–3070.
- [7] Sterische Effekte von *meso*-Substituenten auf die Verteilung der Atropisomere sind für mehrere Tetraarylporphyrine beschrieben; vgl.: a) K. Hatano, K. Anzai, T. Kubo, S. Tamai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3518–3521; b) T. Fujimoto, H. Umekawa, N. Nishino, *Chem. Lett.* **1992**, 37–40; c) N. Nishino, K. Kobata, H. Miura, T. Fujimoto, *ibid.* **1992**, 1991–1994.
- [8] a) K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566–7567; b) K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *ibid.* **1990**, *112*, 8851–8857, 9675; c) M. W. Renner, R. J. Cheng, C. K. Chang, J. Fajer, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8508–8511; d) C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3719–3722; e) H. K. Hombrecher, G. Hörter, C. Arp, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9451–9460; f) D. Mandon, P. Ochsenbein, J. Fischer, R. Weiss, J. Jayaraj, R. N. Austin, A. Gold, P. S. White, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2044–2049; g) C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859–9869.
- [9] D. Cuvinot, P. Mangeney, A. Alexakis, J. F. Normant, J. P. Lellouche, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2420–2425.
- [10] a) F. Kaplan, C. O. Schulz, D. Weisleder, C. Klopfenstein, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1728–1730; b) R. B. Bates, V. P. Thalacker, *ibid.* **1968**, *33*, 1730–1732.
- [11] Kristallstrukturdaten für 3: C₅₆H₆₀N₄Ni; monoklin, *P*₂₁ (Nr. 4), *Z* = 4, *a* = 20.055(4), *b* = 11.753(1), *c* = 21.496(3) Å, β = 116.267(3)°, *V* = 4543.4 Å³, ρ_{ber} = 1.24 g cm⁻³, *F*(000) = 1808. Die Daten wurden bei 293 K auf einem Enraf-Nonius-FAST-Flächendetektor mit Mo_{Kα}-Strahlung gesammelt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und anisotrop bis *R*₁ = 0.051, *R*₂ = 0.061 für 7396 unabhängige Reflexe und 1098 Variable verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystalllographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] a) C. Kratky, R. Waditschatka, C. Angst, J. E. Johansen, J. C. Plaquevent, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1312–1337; b) W. R. Scheidt, Y. Lee, *Struct. Bonding Berlin* **1987**, *64*, 1–70.
- [13] O. Q. Munro, J. C. Bradley, R. D. Hancock, H. M. Marques, F. Marsican, P. W. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7218–7230.
- [14] Viele Nickelporphyrine mit vierfach koordiniertem Zentralatom nehmen eine gefaltete Konformation ein, siehe beispielweise a) L. D. Sparks, C. J. Medforth, M. S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581–592, zit. Lit. Es sind jedoch auch mehrere planare Ni^{II}-Porphyrine bekannt, vgl. b) J. C. Gallucci, P. N. Swepston, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 2134–2139, zit. Lit.
- [15] Die Inversion enantiomorph gefalteter Konformere von Nickel(II)-cccc-octaethylpyrrocorphinat ist beschrieben: R. Waditschatka, C. Kratky, B. Jaun, J. Heinzer, A. Eschenmoser, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 1604–1607.
- [16] a) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1055–1058; b) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.
- [17] J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman, *Science* **1993**, *261*, 1404–1411.

[K([18]Krone-6)]⁺ [Mo₄(μ₄-H)(OCH₂tBu)₁₂]⁻, der erste Alkoxido-hydridomolybdäncluster: Hinweise auf einen μ₄-Hydridoliganden **

Theodore A. Budzichowski, Malcolm H. Chisholm*, John C. Huffman und Odile Eisenstein*

Dimetallhexaalkoxide [M₂(OR)₆](M≡M) sind schwache Lewis-Säuren. Dies ist der Schlüssel zur gesamten Folgechemie der M-M-Dreifachbindung (M = Mo, W)^[11]. Wir haben kürzlich die Reaktivität von [M₂(OR)₆] gegenüber einer Vielzahl von Anionen in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel untersucht [Gl. (a)]^[12].



Q = nBu₄N oder K

[*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. T. A. Budzichowski, Dr. J. C. Huffman
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University, Bloomington, IN 47405 (USA)
Telefax: Int. + 812/855-7148
Prof. O. Eisenstein
Laboratoire de Chimie Théorique, Bâtiment 490
Université de Paris-Sud, F-91405 Orsay (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Research, Chemistry Division, sowie von der National Science Foundation und vom Centre National de la Recherche Scientifique (International Grant für amerikanisch-französische Zusammenarbeit) gefördert.